

2a

<b>96-482800/48</b>	F09	<b>KOJK 95.03.10</b> *JP 08246389-A	F(5-A6A, 5-A6B, 5-A6D)
KOHJIN CO LTD 95.03.10 95JP-078440 (96.09.24) D21H 17/64	<b>Prod'n. of titanium paper used as base for decorative-laminated sheets - where zeta potential is decreased using inorganic electrolyte after adding wet strength improver to raw materials and before adding aluminium sulphate to raw materials C96-151353</b>	<p><b>PREFERRED INORGANIC ELECTROLYTE</b></p> <p>The inorganic electrolyte soda aluminate. The raw material is LBKP, or NBKP. The strength improver i.e. phthalic acid ester for neutral paper, or a strength improver with a degree not excessively nonionic strength improver or an anionic strength improver with a degree not excessively decreasing concealment efficiency.</p>	<p>Prod'n. of a raw material, zeta potential is once decreased by using an inorganic electrolyte during the processes, after adding a wet strength improver to the raw materials and before adding a aluminium sulphate to the raw materials.</p> <p><b>USE</b></p> <p>The method produces a titanium paper and is used in base paper for decorative laminated sheet, or a resin-impregnated facing material (finished foil).</p> <p><b>ADVANTAGE</b></p> <p>Decreasing zeta potential enhances wet strength and titanium dioxide yield without decreasing concealment efficiency. The wet strength is enhanced even for titanium having low isoelectric pt..</p>

JP 08246389-A

(19)日本国特許庁 (JP)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

**特開平8-246389**

(43)公開日 平成8年(1996)9月24日

(51)Int.Cl.<sup>6</sup>

識別記号

府内整理番号

F I

技術表示箇所

D 21 H 17/64

D 21 H 3/72

審査請求 未請求 請求項の数 2 FD (全 6 頁)

(21)出願番号 特願平7-78440

(22)出願日 平成7年(1995)3月10日

(71)出願人 000142252

株式会社興人

東京都港区新橋1丁目1番1号

(72)発明者 星野 聰

静岡県富士市新橋町4-1

(72)発明者 渋谷 昌彦

静岡県富士市新橋町4-1

(72)発明者 神田 英利

静岡県富士市今泉2126-1

(54)【発明の名称】チタン紙の製造方法

(57)【要約】

【目的】遮蔽効率を低下させずに、ウエット強度、二酸化チタン歩留を向上させるチタン紙の製造方法を提供する。

【構成】チタン紙原料調成の際に、ウエット紙力剤添加後から硫酸バンド添加前までに、無機電解質によって、一旦ゼータ電位を下げる。

1

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 原料調成の際に、ウエット紙力向上剤添加後から硫酸バンド添加前までに、無機電解質によって、一旦ゼータ電位を下げることを特徴とするチタン紙の製造方法。

【請求項2】 無機電解質がアルミニン酸ソーダであることを特徴とする請求項1記載の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、主にメラミン化粧板、ダップ化粧板、ポリエスチル化粧板等に用いる化粧板用原紙（狭義のチタン紙）、樹脂を含浸するその他の表面化粧材（例えばフィニッシュドフォイル等）に用いる原紙（広義のチタン紙）の製造方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 メラミン化粧板、ダップ化粧板、ポリエスチル化粧板等に用いられる化粧板用原紙は、下地を隠すための隠蔽性を出すために、要求される隠蔽性に応じて、二酸化チタンを抄き込んでいる。この化粧板用原紙はチタン紙、パターン紙とも呼ばれている。また、樹脂を含浸するその他の表面化粧材、いわゆるフィニッシュドフォイル等においても、隠蔽性を要求される度合いによって、二酸化チタンを抄き込んでいる。広義に解釈すれば、二酸化チタンを抄き込んでいるのでチタン紙と言える（表面化粧材については化粧板ハンドブック（昭和48年10月30日発行新建材研究所編に記載されている）。

【0003】 このチタン紙は、二酸化チタンを多量に抄き込めば、それに応じて隠蔽性は高まるが、コストの点では少ない二酸化チタン量で、要求される隠蔽性を出すという隠蔽効率が問題となる。更に、これらのチタン紙では製品の要求特性として隠蔽性とともに、樹脂を含浸するためウエット強度が要求される。また、抄造する際にはコスト等の点では二酸化チタンのO.P.R（ワンパスリテンション）を上げることが要求される。従って、チタン紙を抄造するにあたっては、隠蔽性、ウエット強度、O.P.Rをいかにバランスをとるかということが問題となる。特に、チタン含有量を高くした場合に、ウエット強度が出難くなり、バランスをとるのが難しくなる。

【0004】 最近では最終製品である化粧板のコストの点で米坪の低い原紙の要求が増している。即ち、例えば、従来は100gの紙を80gの紙に置き換えようという要求である。そうした場合でも、隠蔽性は同じにせざるを得ないため、必然的に灰分が高くなり、ウエット強度が低下する。米坪80g/m<sup>2</sup>、灰分40%となると、極めて困難と言わざるを得ないのが現状である。

【0005】 ウエット紙力剤としては、通常はカチオン性ウエット紙力剤、中性紙においてはP.A.E（ポリアミドエビクロロヒドリン系）等が使用されている。ウエット紙力を上げるには、基本的にはウエット紙力剤添加

10

2

量を上げていいが、添加量が多くなると二酸化チタンの過度の凝結を引き起こし、隠蔽効率が低下する。ウエット紙力剤は歩留向上剤に比べれば分子量が低いが、凝集作用がある。二酸化チタンは等電点が酸性域にある等電点の低いもの、中性域にある等電点の高いもの、という観点で分類することができる。ウエット紙力剤添加量を上げても、等電点の低いチタンの方がウエット強度は出にくい。また、ウエット紙力剤添加量を上げると、等電点の低いチタンではチタンの凝結が進みすぎ、隠蔽効率が低下するだけでなく、ウエット強度も添加した割には殆ど向上しないという現象が生じる。一方、等電点の高いチタンでは添加量を上げるとウエット強度は向上するが、添加量を上げることでゼータ電位を上げすぎると、O.P.Rが急激に低下する。隠蔽効率よりもO.P.R低下が問題である。

20

## 【0006】

【発明が解決しようとする課題】 ウエット紙力剤によるウエット紙力の発現を効率的にするために、CMC（カルボキシメチルセルロース）が助剤として使用されている（紙パ技術タイムス1991年7月号21頁）。しかしながら、テッシュペーパー等、顔料を殆ど使用しない系では有効ではあるが、チタン紙のようにティッシュペーパーからすれば多量に二酸化チタンを使用する場合には、隠蔽効率の点で問題がある。要求されるウエット強度に合わせて、CMCの効果が認められる量を添加すると、その分はウエット紙力剤添加量を減らせるが、二酸化チタンの凝結が進みすぎて隠蔽効率が低下してしまう。等電点の低いチタンだけでなく、等電点の高いチタンにおいても、チタンの凝結が進みすぎ遮蔽効率を低下させる。また、等電点の高いチタンの場合には、前述のように、二酸化チタンを過度に凝結させると、チタン歩留が低下するため生産コストの点でも好ましくない。塗料歩留向上剤と呼ばれる製紙助剤があるが、要は凝集剤であり、チタン紙の抄造においては、隠蔽効率の点では使用しかねるものである。

30

【0007】 本発明は、かかる現状に鑑み、隠蔽効率を低下させずに、ウエット強度、二酸化チタンのO.P.Rに優れたチタン紙を製造する方法を提供することを課題とするものである。

40

## 【0008】

【課題を解決するための手段】 本発明者等は、検討を重ねた結果、無機電解質によって一旦ゼータ電位を下げることにより、上記課題が解決することを見いだしたものである。即ち、本発明は、原料調成の際に、ウエット紙力向上剤添加後から硫酸バンド添加前までに、無機電解質によって、一旦ゼータ電位を下げることを要旨とするものである。本発明は、主にメラミン化粧板、ダップ化粧板、ポリエスチル化粧板等に用いる化粧板用原紙（狭義のチタン紙）に関するものであるが、樹脂を含浸するその他の表面化粧材、例えばいわゆるフィニッシュドフ

50

オイル等の広義のチタン紙にも適用されるものである。

【0009】以下に、先ず、本発明の原材料を順を追つて説明していく。パルプとしては化粧板用原紙等、各々のチタン紙に従来より用いられてきたものを適用すれば良い。主に、L B K P、N B K Pが用いられる。凝集を弱めた系では、長纖維のからみが弱くなるためウエット紙力等の強度はでにくくなるが、高灰分域で薬品系だけではウエット紙力が出しにくい場合には、N材を主体としていけば良い。

【0010】ウエット紙力剤としては、通常はカチオン系の紙力剤、中性紙ではP A E等が用いられるが、カチオン系を主体として、隠蔽効率を過度に低下させない範囲内でノニオン系、アニオン系の紙力剤を併用しても良い。

【0011】二酸化チタンとしては、等電点の高いもの、低いもの何れにもウエット紙力アップには効果があるが、等電点の低い二酸化チタンを使用すると元々がウエット紙力が出にくいため効果的と言える。等電点の高いものについてはウエット紙力剤添加量減というコストメリット効果も挙げられる。また、何れのチタンについてもO P R向上効果がある。むろん、常套手段として使われているように、ブレンド使用してもさしつかえない。

【0012】本発明において、原料調成の際に、ウエット紙力剤添加後から硫酸バンド添加前までに、一旦ゼータ電位を下げるために使用する無機電解質としては、二酸化チタンの凝結を引き起こさずにゼータ電位だけを下げられるものが好ましい。この無機電解質の添加量は、ゼータ電位が0以下となる程度加えることが好ましい。無機電解質としてはアルミニン酸ソーダ(NA)、水酸化ナトリウム等が挙げられる。二酸化チタンのパルプ表面への定着効果を考えれば、定着効果があるものが好ましく、アルミニン酸ソーダ等が電解質としては最も好ましい。二酸化チタンのパルプ表面への定着、抄紙系の汚れの点より硫酸バンドの使用は、従来よりの慣用技術であり、本発明においても硫酸バンドは使用する。硫酸バンドはpHを低下させゼータ電位を上げる。

【0013】更に、本発明は主に中性紙に適用できるが、酸性紙での適用を排除するものではなく、各々相応するpH域の紙となるよう最終pHを調整する。中性紙であれば、抄紙した紙が中性域となるように最終pHに当然もっていく。一般にはpHを上げ、ゼータ電位を下げるためにアルミニン酸ソーダ、水酸化ナトリウム等の無機電解質が使用される。

【0014】填料歩留向上剤は、隠蔽効率の点では好ましくはないが、填料歩留向上剤を過度に添加しない場合には、本発明を適用した場合とそうでない場合とでは本発明の効果は得られるものであり、本発明は填料歩留向上剤の使用を排除するものではない。更に、着色顔料、澱粉等の乾紙の表面強度改良剤等、その他の製紙助剤も

用途に応じて用いれば良い。

【0015】次に、本発明の原料調成方法について順に説明していく。ゼータ電位を一旦下げる以外は、基本的には従来通りの調成方法である。種調成の添加順序としては、ウエット紙力剤を出すために、先ずパルプにウエット紙力剤を添加する。その後に、二酸化チタンを添加する。その後、硫酸バンドを添加する。本発明においては、ウエット紙力剤添加後から硫酸バンド添加前までに一旦ゼータ電位を下げる。一旦ゼータ電位を下げるのは、この範囲内であれば二酸化チタン添加前でも後でも特に限定されるものではなく、無論、二酸化チタン添加前後で2回に分けてゼータ電位を下げても構わない。次いで、硫酸バンド添加後に、NA等を使用して系のZ P(ゼーターポテンシャル)を下げるとともに、pHを上げるpH調整を行う。その他の着色填料、薬品の添加は適宜行えば良い。何れにしても、薬品添加量は酸性紙・中性紙の最終pH、O P Rの観点での最適ゼータ電位の両方に、公知の考え方(山田博著:製紙工程の界面動電現象、紙業タイムス社、1979)の通り拘束される。

【0016】

【実施例】以下、本発明を実施例により説明する。本実施例における評価方法等は次の通りである。

#### 1. 叩解度

D D R叩解液をカナディアン測定(80メッシュ金網使用)

#### 2. 添加量

本実施例における添加%は重量%であり、ドライパルプに対する固形或いは有効成分の重量部%である。灰分(二酸化チタン分に相当)は紙中の重量%である。

#### 3. ゼータ電位測定

ベンケム501(ベンケム社製電気泳動法ゼータ電位計)にて測定した。

#### 4. 二酸化チタンの定着・凝結状態

手抄きシートのワイヤ一面側パルプ纖維表面の二酸化チタンをS E M観察し粒子数と粒子の大きさを評価した。評価基準を表1に示す。

#### 5. 隠蔽性評価

後述の方法により作製した、黒パック成型板、白パック成型板を分光光度計(商品名M S - 2020;マクベス社製)にて測色し、L-a-b表色系のY値の黒パック/白パック比(Y比)を隠蔽性の指標とする。Y比が大きい方が隠蔽性が高い。

#### 6. 成型板作製方法

被検紙及び黒色化粧板原紙5枚にメラミン樹脂を含浸して、被検紙が上になるように重ねて熱圧成型したものを黒パック成型板という。黒色化粧板原紙の代わりに白色化粧板原紙を使用して作製したものを白パック成型板という。

【0017】

【表1】

	定着状態	凝結状態
○	繊維表面の二酸化チタンの粒子数が多い	二酸化チタンの粒子が小さい。
△	中間	中間
×	繊維表面に殆ど二酸化チタンの粒子がない	二酸化チタンの粒子が大きい。

## 【0018】比較例1

叩解度427mIのLBKPと叩解度271mIのNBKPとを50%/50%にブレンドした4%パルプ懸濁液に、PAP系カチオン性ウエット紙力剤Aを3.5%添加した。次に、等電点の高い二酸化チタンであるR-820(ケミラー社製)を150%添加し、原料調成を終了した(この段階のものを調成種と称する)。配合表を表2に示す。この調成種をパルプ濃度0.5%に希釈した後(この段階のものを希釈種と称する)、丸型手抄き機にて手抄きし、米坪80g/m<sup>2</sup>の紙を作製した。SEM観察結果等を含めて結果をまとめて表3に示す。

## 【0019】比較例2~3

比較例1と同様にパルプ、ウエット紙力剤、チタンを同\*

\*じ添加順で添加した後、更に、ゼータ電位を下げるために、CMCを0.4%添加した他は比較例1と同様にして手抄きシートを作製した。これを比較例2とする。更に硫酸バンドを1.0%添加した後、アルミニ酸ソーダ(NA)にて最終pHを8.6に調整して手抄きしたものを比較例3とする。添加薬品、添加順等をまとめて表2に示す。また、評価結果を表3に示す。

【0020】表3より、CMCを添加すると二酸化チタンの歩留・ウエット強度は向上するものの、灰分が高くなったのに二酸化チタンの凝結が進みすぎて隠蔽効率が低下してしまうことが明らかである。

## 【0021】

## 【表2】

	比較例1	比較例2	比較例3
薬品添加順↓	紙力剤A 3.5%	紙力剤A 3.5%	紙力剤A 3.5%
R-820 150%	R-820 150%	R-820 150%	
-	CMC 0.4%	CMC 0.4%	
-	-	バンド 1.0%	
-	-	NA 0.4%	
希釈種のゼータ電位(mV)	30	27	3
希釈種のpH	6.1	6.2	6.6

## 【0022】

## 【表3】

	比較例1	比較例2	比較例3
灰分 (%)	35.7	38.0	39.5
二酸化チタンの歩留 (%)	59.5	63.3	65.8
Wet強度 (kg/15mm幅)	0.53	0.74	0.59
定着状態	○	×	△
凝結状態	○	×	△
Y比	0.89	0.87	0.88

## 【0023】比較例4

叩解度405m<sup>l</sup>のLBKPと叩解度427m<sup>l</sup>のNB KPとを50%/50%にブレンドした4%パルプ懸濁液に、紙力剤Aに代えてPAE系カチン性ウェット紙力剤Bを2.5%添加した。次いで、等電点の高い二酸化チタンであるR-820を114%添加した後、硫酸バンドを2.5%添加し、アルミニン酸ソーダにて最終pHを8.6に調整し、種調整を終了した。配合表を表4に示す。この調成種をパルプ濃度0.5%に希釈した後、比較例1と同様にして丸型手抄き機にて手抄きし、米坪80g/m<sup>2</sup>の紙を作製した。SEM観察結果等を含めて評価結果を表5に示す。

## 【0024】実施例1

比較例4と同様のパルプ、ウェット紙力剤と同じ添加順で添加した後、ゼータ電位を一旦下げる電解質としてアルミニン酸ソーダを0.05%添加した以外は、比較例4と同様にして、種調成を行い、手抄きを行った。評価結果を表5に示す。

【0025】表5より、比較例4に比べて、灰分、ウェット強度が向上していることが明らかである。また、二酸化チタンの定着・凝結状態も共に良好であり、アルミ

ン酸ソーダの効果が明らかに判る。

## 【0026】比較例5

等電点の低い二酸化チタンであるRL-18（ローヌブーラン社製）をR-820の代わりに使用した以外は比較例4と同様にして原料調整を行い、手抄きを行った。評価結果を表5に示す。等電点の低いチタンを使用すると、比較例4と比較してウェット強度が出にくいことが解る。

## 【0027】実施例2

比較例5と同様のパルプ、ウェット紙力剤を同じ添加順で添加した後、ゼータ電位を一旦下げる電解質としてアルミニン酸ソーダを0.05%添加した以外は、比較例5と同様にして、原料調成を行い、手抄きを行った。評価結果を表5に示す。

【0028】表5より、比較例5に比べて、灰分、ウェット強度が向上していることが明らかである。また、二酸化チタンの定着・凝結状態も共に良好であり、アルミニン酸ソーダの効果が明らかに判る。

## 【0029】

【表4】

	比較例4	実施例1	比較例5	実施例2
薬品添加順↓	紙力剤B 2.5%	紙力剤B 2.5%	紙力剤B 2.5%	紙力剤B 2.5%
	—	N A 0.05%	—	N A 0.05%
	R-820 114%	R-820 114%	RL-18 114%	RL-18 114%
	アント 2.5%	アント 2.5%	アント 2.5%	アント 2.5%
	N A 0.8%	N A 0.75%	N A 0.8%	N A 0.75%
	調成種のゼータ電位 (mV)	4	4	0

【0030】

\* \* 【表5】

	比較例4	実施例1	比較例5	実施例2
灰分 (%)	41.0	42.0	35.6	37.2
二酸化チタンの歩留 (%)	77.0	78.8	66.8	69.8
Wet強度 (kg/15mm幅)	0.56	0.64	0.50	0.53
定着状態	○	○	○	○
凝結状態	○	○	○	○
Y比	0.90	0.91	0.88	0.89

【0031】

【発明の効果】 原料調成の際に、ウエット紙力剤添加後から硫酸バンド添加前までに、無機電解質により一旦ゼータ電位を下げることにより、隠蔽効率を低下させず、ウエット強度、二酸化チタンの歩留を向上させるこ

とができる。等電点の低いチタン場合、灰分が高くなるとウエット強度がでにくいが、本発明を適用すれば、等電点の低いチタンにおいても、ウエット強度を向上させることができる。